云 南 植 物 研 究 2000，22（2）：225～233
Acta Botanica Yunnanica

蛇菰的化学成分

滕荣伟，王德祖，杨崇仁*
（中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室，云南 昆明 650204）

摘要：从蛇菰科植物蛇菰（*Balanophora harlandii* Hook. f.）花序的乙醇提取物中分离到 11 个化合物。分别鉴定为：鄂桐甾醇（1）、鄂桐甾醇－3－O－（6′－O－棕榈酰基）－β－D－葡萄吡喃糖甙（2）、（－）－lariciresinol（3）、（－）－松脂醇［（－）－pinoresinol］（4）、β－香树脂醇（5）、乙酸蛇麻脂醇酯（6）、棕榈酸（7）、1－O－咖啡酰基－β－D－葡萄吡喃糖（8）、1－O－咖啡酰基－（6－O－没食子酰基）－β－D－葡萄吡喃糖（9）、1－O－咖啡酰基－（4－O－没食子酰基）－β－D－葡萄吡喃糖（10）以及没食子酸（11）。应用 2D NMR 技术对化合物 3，4，8，9 和 10 的氢和碳的核磁共振信号进行了全归属。化合物 9 和 10 尚未见从植物中分离到的报道，化合物 1，2，8 和 11 系首次从该科植物中分离得到。

关键词：蛇菰科；蛇菰；甾醇；木脂素；三萜类化合物；葡萄糖酯
中图分类号：Q 946 **文献标识码：**A **文章编号：**0253－2700(2000)02－0225－09

Chemical Constituents from *Balanophora harlandii*

TENG Rong－Wei，WANG De－Zu，YANG Chong－Ren*
（*Kunming Institute of Botany*，*The Chinese Academy of Sciences*，Kunming 650204）

Abstract：Eleven compounds were isolated from the inflorescence of *Balanophora harlandii* Hook. f. On the basis of spectroscopic data，their structures were established as clerosterol（1）、clerosterol－3－O－（6′－O－palmitoyl）－β－D－glucopyranoside（2），（－）－lariciresinol（3），（－）－pinoresinol（4），β－amyrin（5），lupeol acetate（6），palmitic acid（7），1－O－caffeoyl－β－D－glucopyranose（8），1－O－caffeoyl－（6－O－galloyl）－glucopyranose（9），1－O－caffeoyl－（4－O－galloyl）－β－D－glucopyranose（10）and gallic acid（11）respectively. Among them，compounds 9 and 10 are first isolated from plants，and 1，2，8 and 11 are first obtained in the family Balanophoraceae. The chemical shifts of ^{1}H and ^{13}C NMR spectra of 3，4，8，9 and 10 were also assigned completely.

Key words：Balanophoraceae；*Balanophora harlandii*；Sterols；Lignans；Triterpenoids；Glucose esters

蛇菰（*Balanophora harlandii* Hook. f.）是蛇菰科的一种寄生植物，分布于我国云南，以及四川、广东、江西、湖北、贵州等省区。在东南亚的印度、缅甸、泰国也有分布。在云南民间，全草用于壮阳补肾、止血生肌，并治疗神经官能症等（江苏新医学院编，1979；中国科学院昆明植物所编，1984）。蛇菰科植物的化学研究从本世纪五十年代就已有报道，先后分离得到脂肪酸及其酯、木脂素及异木脂素类、三萜类、黄酮类、以及苯丙素类等化合物

* 通讯联系人
收稿日期：1999－08－18，1999－10－15 接受发表

(Naidoo 等，1992)。本文报道云南省产蛇菰的花序的化学成分。

结果与讨论

干燥粉碎的蛇菰（*B. harlandii* Hook. f.）花序的乙醇取物用乙醚、氯仿和正丁醇萃取，乙醚和氯仿萃取部分合并后经硅胶柱层析反复分离纯化得到化合物 1－7；正丁醇萃取部分经硅胶柱层析分离，以葡聚糖凝胶 Sephadex LH－20 和大孔吸附树脂 MCI Gel 纯化，得到化合物 8－11。除分别鉴定为已知的鄧桐甾醇（clerosterol）(1)、(－)－松脂醇 [(－)－pinoresinol] (4)、β－香树脂醇 (5)、乙酸蛇麻脂醇酯 (6)、棕榈酸 (7) 和没食子酸 (11) 外，化合物 2，3，8，9 和 10 的结构鉴定如下。

化合物 2 为白色无定形粉末，MAILDI－TOF 质谱出现准分子离子峰 m/z 835 $[M+Na]^+$，结合 ^{13}C NMR 和 DEPT 实验，推得分子式为 $C_{51}H_{88}O_7$。HR－SIMS 质谱给出一个碎片离子的基峰为 m/z 255.2328，提示分子中含有一个分子式为 $C_{16}H_{31}O_2$（calcd. 255.2329）的脂肪酸酯链单元。根据分子量计算，该脂肪酸酯应为棕榈酸酯。核磁共振碳谱亦提示化合物 2 比 1 多一个单元的 β－D－葡萄吡喃糖基和一个长链脂肪酸酯（Sucrow，1965；Garg 等，1984)。甙元的 C－3 位从 δ71.81 向低场移到 δ79.75，葡萄吡喃糖基 C－1′位的化学位移在 δ111.36，表明该葡萄吡喃糖基应连接在鄧桐甾醇（5，25－豆甾二烯－3－醇）的 C－3 位上。同时，葡萄吡喃糖基的 C－6′位向低场移到 δ63.75，棕榈酸酯的羰基向高场移至 δ174.06，表明该棕榈酸酯应连接在葡萄吡喃糖基的 C－6′位上。应用 DQF COSY，HMQC 和 HMBC 等核磁共振二维技术对 2 的 ^{13}C 和部分 ^1H 的 NMR 共振信号进行归属（表 1)。从 HMBC 图谱观察到 H－1′（δ4.37）和 C－3（δ79.75）；H－$6'_a$（δ4.35），H－$6'_b$（δ4.25）和 C－1″（δ174.06）的远程相关信号。因此，化合物 2 的结构推定为鄧桐甾醇－3－O－（6′－O－棕榈酰基）－β－D－葡萄吡喃糖甙。该化合物曾从葫芦科苦瓜属植物苦瓜（*Momordica charantia* L.）的果实中与鄧桐甾醇－3－O－（6′－O－硬脂酰基）－β－D－葡萄吡喃糖甙一同以混合物的形式分离得到（Guevara 等，1989)。与 Guevara 等（1989）提供的 ^{13}C NMR 谱数据比较，C－3 和 C－5′的化学位移指定得到了修正。

化合物 3 为白色结晶，$[\alpha]_D^{22}$ －12.69°（$CHCl_3$；c 0.7)，EI－MS 给出分子离子峰 m/z 360 $[M]^+$，结合 ^{13}C NMR 谱的 DEPT 实验，推得分子式为 $C_{20}H_{24}O_6$。^1H 和 ^{13}C NMR 谱提示 3 具有两个 1，3，4 取代的苯环、一个三取代的呋喃环、两个芳环氧甲基、一个正常的亚甲基和一个邻氧的亚甲基。应用 DQF COSY，HMQC 和 HMBC 实验对 3 的 NMR 信号进行归属（见表 2)。从 HMBC 图谱可观察到 H－7′（δ4.79）与 C－1′（δ134.6），C－2′（δ108.6），C－6′（δ118.6），C－8′（δ52.4），C－9′（δ60.4）及 C－9（δ72.7）之间；H－$7_{a,b}$（δ2.91，δ2.51）与 C－1（δ132.2），C－6（δ121.1），C－2（δ111.4），C－9（δ72.7）及 C－8（δ42.2）之间的远程相关信号。基于以上证据，化合物 3 的结构推定为（－）－lariciresinol。鉴于 NOESY 图谱观察到 H－7′（δ4.79）与 H－$7_{a,b}$（δ2.91，δ2.51）和 H－$9_{\alpha,\beta}$（δ4.03，δ3.74）之间；H－8（δ2.72）与 H－8′（δ2.40）之间的 NOE 相关，证明 3 的相对构型应如图所示。3 具有负的旋光值，与文献值吻合，也证实了它的相对构型（Haruna 等，1982)。该化合物曾从同属植物日本蛇菰（*B. japonica* Makino）中分离得到（Haruna 等，1982)。我们首次对其 NMR 谱的 ^1H 和 ^{13}C 共振信号进行了全归属。

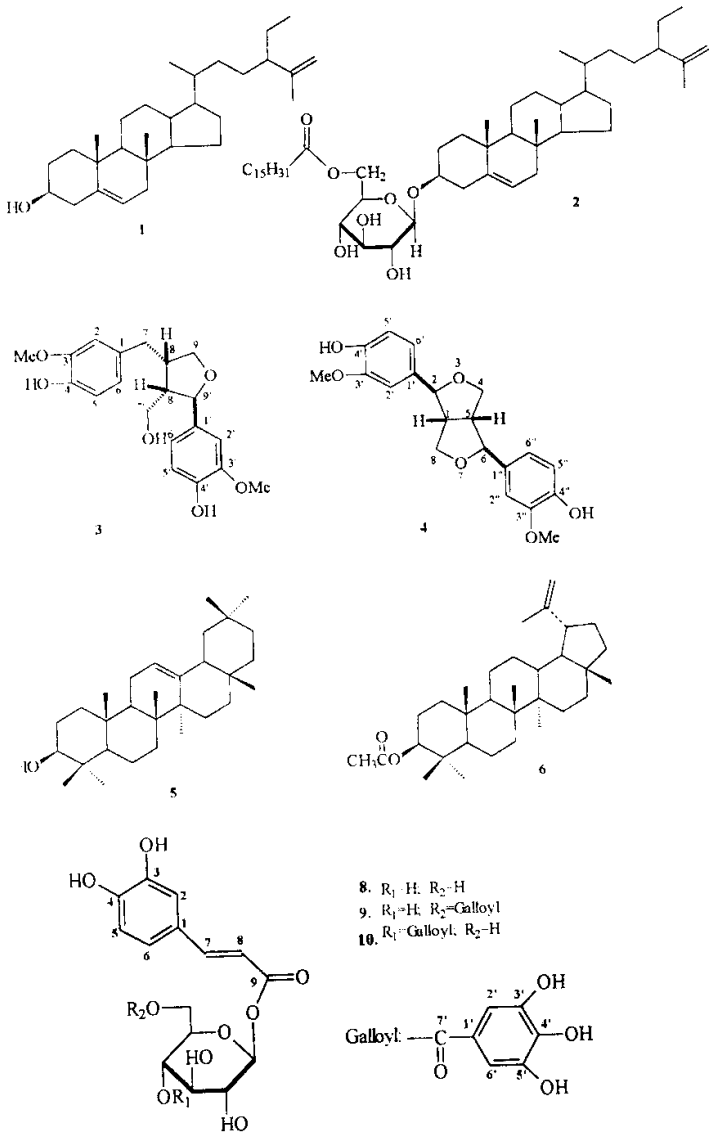

图 1　化合物 1、2、3、4、5、6、8、9、10 的结构

Fig 1. Structure of Compound 1，2，3，4，5，6，8，9，10

FAB－MS 谱给出化合物 8 的准分子离子峰为 m/z 341 $[M-1]^-$，结合 ^{13}C NMR 和 DEPT 实验，推得分子式为 $C_{15}H_{18}O_9$。^{13}C NMR 谱提示 1 由一个 β－D－葡萄吡喃糖单元和一个咖啡酰基单元组成。H－7（δ7.65，d，J＝15.78Hz）和 H－8（δ6.30，d，J＝15.78Hz）提示 $\triangle^{7-8}$ 双键为反式构型。葡萄糖单元 C－1 位的化学位移（δ95.79）提示该位置被酯化。与文献中类似结构的 ^{13}C NMR 数据比较（Ikeya 等，1991），对 8 的碳谱化学位移进行归属（表 3），化合物 8 的结构应为 1－O－咖啡酰基－β－D－葡萄吡喃糖。该化合物曾从亚麻（*Linum usitatissimum* L.）中分离得到（Ibraim 等，1970），首次发现存在于蛇菰科植物中。

化合物 9 的 HRFAB－MS 谱给出准分子离子峰为 m/z 493.1040 [M－1]⁻ 表明分子式应为 $C_{22}H_{22}O_{13}$ (calcd. 493.0982)。FAB－MS 亦给出准分子离子峰 m/z 493 [M－1]⁻。^{1}H 和 ^{13}C NMR 谱提示 9 比 8 多一个没食子酰基单元。与化合物 8 相比较，9 的葡萄糖单元的 C－6 位向低场位移至 δ64.43，提示没食子酰基可能与葡萄糖单元的 C－6 位相连接。应用二维核磁共振 COSY，HMQC 和 HMBC 技术，对其 ^{1}H 和 ^{13}C 的共振信号进行了指定（表 3），从 HMBC 谱观察到葡萄糖单元的 H－1（δ5.60，d，J＝7.88Hz）和咖啡酰基的 C－9（δ167.71）相关；H－6（δ4.53，dd，J＝12.11，1.95Hz；δ4.39，dd，J＝12.11，4.98Hz）和没食子酰基的 C－7′（δ168.34）相关（表 4），从而该化合物的结构得到了进一步的证明。推定为 1－O－咖啡酰基－(6－O－没食子酰基) －β－D－葡萄吡喃糖。

化合物 10 的分子量与 9 相同，HRFAB－MS 谱给出准分子离子峰亦为 m/z 493.1040 [M－1]⁻，提示 10 具有与 9 相同的分子式 $C_{22}H_{22}O_{13}$ (calcd. 493.0982)。FAB－MS 谱亦给出与 9 相同的准分子离子峰 m/z 493 [M－1]⁻。二者的 ^{13}C NMR 图谱亦十分相似。化合物 10 的 ^{1}H 和 ^{13}C NMR 谱亦提示 10 比 8 多一个没食子酰基单元，且葡萄糖单元的 C－4 位向低场位移到 δ72.10，C－3 和 C－5 分别向高场位移至 δ75.77 和 δ76.83。提示没食子酰基可能与葡萄糖单元的 C－4 位连接。从 HMBC 谱还观察到葡萄糖单元的 H－1（δ5.60，d，J＝7.88Hz）与咖啡酰基 C－9 位（δ167.71）相关；H－4（δ5.02，t，J＝9.50Hz）和没食子酰基的 C－7′（δ168.34）位相关。因此，化合物 10 的结构应为 1－O－咖啡酰基－（4－O－没食子酰基）－β－D－葡萄吡喃糖。

化合物 1，2，8 和 11 为首次分离自蛇菰科植物中；9 和 10 作为天然化合物尚未见从植物中分离得到的报道。

实验部分

仪器设备

NMR 实验在 Bruker DRX 500MHz 超导核磁共振仪上测定；2D NMR 实验运用 z 方向梯度场，HMBC 实验用 62.5ms 混合时间以取得 H、C 远程相关。EI、MAILDI－TOF 和 HR－SI 质谱分别在 VG Autospec－3000、Bruker BIFLEX III 和 APEX II 质谱仪上测定；IR 在 Bio－Red FTS－135 谱仪上测定；旋光在日本 HORIBA SEPA－300 数字旋光仪上测定。运用了下列分离材料：Sephadex LH－20（Pharmacia Fine Chemical Co.，Ltd.）、MCI－Gel CHP20P（Mitsubish Chemical Industries，Ltd.）和硅胶（160－200 目）。

提取和分离

蛇菰（*Balanophora harlandii* Hook. f.）植物样品系购自云南昆明鸿翔公司。干燥、粉碎后的花序（2kg）用工业乙醇（2000 ml）加热提取三次。过滤、减压回收溶剂后，乙醇提取物依次用乙醚、氯仿和正丁醇各萃取三次。乙醚和氯仿萃取部分合并（7g），用硅胶柱层析反复分离，乙醚：丙酮、氯仿：丙酮和氯仿：甲醇等系统洗脱，分离得到化合物 1（25mg），2（55 mg），3（50 mg），4（7 mg），5（5 mg），6（36 mg）和 7（200 mg）。正丁醇部分（190 g）用硅胶柱层析分离，$CHCl_3$：MeOH：H_2O（7∶3∶0.5）洗脱得到 5 个部分。取第 2 部分的 2 克用 Sephadex LH－20 柱层析分离，MeOH：H_2O（60∶40）洗脱，MCI Gel 柱层析纯化，MeOH：H_2O（30∶70）洗脱，得到化合物 11（940 mg）。取第 3 部分的 3.5 克，以 Sephadex LH－20 柱

层析分离，MeOH∶H_2O 梯度洗脱，MCI Gel 柱层析分离纯化，MeOH∶H_2O 梯度洗脱，得到化合物 8（276 mg）、9（38 mg）和 10（65 mg）.

结构鉴定

甙桐甾醇（clerosterol）（1）：白色粉末，$[\alpha]_D^{20}$ -71.10（$CHCl_3$；c 0.4），EI-MS（%）m/z：412 $[M]^+$（100），397 $[M-CH_3]^+$（38），394 $[M-H_2O]^+$（25），328（30），314（49），273（21），271 $[M-C_{10}H_{19}-2H]^+$（48），213（44）；^{1}H NMR（$CDCl_3$）：δ5.37（1H，m，H-6），δ4.72（1H，m，H-27_a），4.64（1H，m，H-27b），δ3.52（1H，m，H-3），δ0.80（3H，t，J=7.38Hz，H-29），δ0.90（3H，d，J=6.82Hz，H-21），δ1.56（3H，s，H-26），δ0.67（3H，s，H-18），δ1.00（3H，s，H-19）。^{13}C NMR 数据见表 1。（Garg 等，1984）。

甙桐甾醇-3-O-（6′-O-棕榈酰基）-β-D-葡萄吡喃糖甙（2）：白色无定形粉末，$[\alpha]_D^{22}$ -46.3°（$CHCl_3$；c 0.3），MALDI-TOF m/z：835 $[M+Na]^+$；HR-SIMS m/z：255.2328（$C_{16}H_{31}O_2$，calcd. 255.2329）；EI-MS（%）m/z：574 [M-棕榈酰基]$^+$（2），412 [574-葡萄糖基]$^+$（29），394 $[412-H_2O]^+$（100）；^{1}H NMR（$CDCl_3$）：δ5.35（1H，m，H-6），δ4.72（1H，m，H-27_a），4.64（1H，m，H-27_b），δ3.50（1H，m，H-3），δ0.79（3H，t，J=7.38Hz，H-29），δ0.89（3H，d，J=6.82Hz，H-21），δ1.56（3H，s，H-27），δ0.66（3H，s，H-18），δ0.98（3H，s，H-19），δ4.37（1H，d，J=7.54Hz，H-1′），δ3.34（1H，m，H-2′），δ3.51（1H，m，H-3′），δ3.36（1H，m，H-4′）δ3.47（1H，m，H-5′），δ4.35（1H，m，H-6_a′），δ4.25（1H，m，H-6_b′）。^{13}C NMR 数据见表 1。

表 1 化合物 1、2、5、6 的 ^{13}C NMR（125MHz）数据（$CDCl_3-d_3$）

Table 1　^{13}C (125 MHz) NMR spectra data of compounds 1、2、5 and 6 (δ in $CDCl_3-d_3$)

C	1	2	5	6
1	37.3 (t)	37.3 (t)	38.6 (t)	38.3 (t)
2	31.7 (t)	29.3 (t)	27.0 (t)	23.6 (t)
3	71.8 (d)	79.7 (d)	79.1 (d)	80.8 (d)
4	42.3 (t)[a]	38.9 (t)	38.7 (s)	37.6 (s)
5	140.8 (s)	140.4 (s)	55.2 (d)	55.3 (d)
6	121.7 (d)	122.0 (d)	18.4 (t)	18.1 (t)
7	31.9 (t)[b]	31.9 (t)[c]	32.7 (t)	34.1 (t)
8	31.9 (d)[b]	31.9 (d)[c]	39.7 (s)	40.7 (s)
9	50.2 (d)	50.2 (d)	47.7 (d)	50.2 (d)
10	36.5 (s)	36.5 (s)	37.2 (s)	37.0 (s)
11	21.1 (t)	21.1 (t)	23.6 (t)	20.8 (t)
12	39.8 (t)	39.8 (t)	121.8 (d)	25.0 (t)
13	42.3 (s)[a]	42.3 (s)	145.2 (s)	37.9 (d)
14	56.8 (d)	56.8 (d)	41.9 (s)	42.7 (s)
15	24.3 (t)	24.3 (t)	28.4 (t)	27.3 (t)
16	28.1 (t)	28.1 (t)	26.3 (t)	35.5 (t)
17	56.1 (d)	56.2 (d)	32.7 (s)	42.8 (s)
18	11.8 (q)	11.8 (q)	47.3 (d)	48.2 (d)
19	19.4 (q)	19.3 (q)	46.9 (t)	47.8 (d)
20	35.5 (d)	35.5 (d)	31.2 (s)	150.5 (s)
21	18.6 (q)	18.6 (q)	34.8 (t)	29.7 (t)

续表 1

C	1	2	5	6
22	33.6 (t)	33.6 (t)	37.2 (t)	40.0 (t)
23	29.4 (t)	29.4 (t)	28.1 (q)	27.8 (q)
24	49.5 (d)	49.5 (d)	15.6 (q)[d]	16.4 (q)
25	147.6 (s)	147.5 (s)	15.6 (q)[d]	16.0 (q)
26	17.8 (q)	17.7 (q)	16.8 (q)	15.9 (q)
27	111.3 (t)	111.3 (t)	26.2 (q)	14.4 (q)
28	26.5 (t)	26.5 (t)	27.3 (q)	17.9 (q)
29	12.0 (q)	12.0 (q)	33.3 (q)	109.3 (q)
30			23.6 (q)	19.2 (q)
1′		101.3 (d)		21.1 (q) (AcO)
2′		73.3 (d)		170.6 (s) (AcO)
3′		76.3 (d)		
4′		70.5 (d)		
5′		73.7 (d)		
6′		63.8 (t)		
1″		174.1 (s)		
2″		34.3 (t)		
3″		31.9 (t)		
4″－14″		29.7/29.3 (t)		
15″		22.7 (t)		
16″		14.1 (q)		

注：[a－d]信号重叠不能区分

(－) －lariciresinol (3)：白色结晶，$[\alpha]_D^{22}$ －12.69°（$CHCl_3$；c 0.7）. EI－MS (%) m/z：360 $[M]^+$ (63)，345 $[M-CH_3]^+$ (4)，194 (28)，151 (65)，137 (100)；^1H and ^{13}C NMR **谱化学位移见表** 2。

(－) －松脂醇 [(－) －pinoresinol] (4)：白色结晶，$[\alpha]_D$ －39.39°（$CHCl_3$；c，0.5）. EI－MS (%) m/z：358 $[M]^+$ (50)，328 (7)，205 (26)，163 (53)，137 (100)；^1H and ^{13}C NMR **数据见表** 2。(Inouye **等**，1973)。

β－香树脂醇 (5)：白色结晶，EI－MS (%) m/z：426 $[M]^+$ (25)，411 $[M-CH_3]^+$ (4)，256 (5)，218 (100)；^1H NMR ($CDCl_3$)：δ5.20 (1H，t，J＝3.45Hz，H－12)，3.23 (1H，m，H－3)，0.80 (3H，s，CH_3)，0.84 (3H，s)，0.88 (3H，s)，δ0.89 (3H，s)，δ0.95 (3H，s) δ0.98 (3H，s) δ1.00 (3H，s)，1.14 (3H，s)；^{13}C NMR **数据见表** 1 **(龚运淮**，1985；**胡旺云等**，1991)。

乙酸蛇麻脂醇酯 (6)：白色结晶，EI－MS (%) m/z：468 $[M]^+$ (50)，453 $[M-CH_3]^+$ (20)，425 $[M-CH_3CO]^+$ (5)，408 (18)，393 (12)，357 (20)，218 (47)，204 (42)，189 (66)，175 (40)，161 (36)，147 (42)，135 (46)，121 (57)，107 (63)，93 (68)，61 (96)，55 (100)；IR：$\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$ 3074，2942，2856，1735，1640，1454，1380，1367，1247，1026，1014，979，877；^1H NMR ($CDCl_3$)：δ4.68 (1H，br. s，$H-29_a$)，4.56 (1H，br. s，$H-29_b$)，δ4.46 (1H，

m，H－3），2.03（3H，s，CH_3COO），δ0.79（3H，s），0.84（6H，s，2×CH_3），0.85（3H，s），δ1.04（3H，s），δ0.94（3H，s），δ1.68（3H，s）；^{13}C NMR **数据见表** 1。**（龚运淮，**1985；Reynolds **等，**1986）.

表 2　**化合物** 3 **和** 4　^{13}C（125MHz）**和**　^{1}H（500MHz）NMR **数据**（$CDCl_3-d_3$，**偶合常数：**Hz）

Table 2　The chemical shifts of　^{1}H (500MHz) and　^{13}C (125MHz) signals of compounds 3 and 4 (δ in $CDCl_3-d_3$)

Compound 3			Compound 4		
	^{13}C (125MHz)	^{1}H (500MHz)		^{1}H (500MHz)	^{13}C (125MHz)
1	132.19		1	54.05	3.10 (m)
2	111.42	6.70 (d, J=1.87Hz)	2	85.81	4.74 (d, J=4.00)
3	146.73*		4	71.57	4.24 (dd, J=7.06, 9.07Hz)；
					3.84 (dd, J=3.65, 9.07Hz)
4	143.93		5	54.05	3.10 (m)
5	114.51	6.80 (d, J=8.06Hz)	6	85.81	4.74 (d, J=4.00)
6	121.06	6.67 (dd, J=1.87, 8.06Hz)	8	71.57	4.24 (dd, J=7.06, 9.07Hz)；
					3.84 (dd, J=3.65, 9.07Hz)
7	32.98	2.91 (dd, J=4.81, 13.53Hz)	1′	132.77	
		2.51 (dd, J=10.92, 13.53Hz)			
8	42.23	2.72 (m)	2′	108.64	6.88 (d, J=8.12Hz)
9	72.67	α：4.03 (dd, J=6.93, 8.80Hz)	3′	146.71	
		β：3.74 (dd, J=6.44, 8.23Hz)			
1′	134.64		4′	145.21	
2′	108.56	6.86 (d, J=1.88Hz)	5′	114.29	6.90 (d, J=1.77Hz)
3′	146.73*		6′	118.88	6.81 (dd, J=1.77, 8.12Hz)
4′	144.98		1″	132.77	
5′	114.29	6.84 (d, J=8.08Hz)	2″	108.64	6.88 (d, J=8.12Hz)
6′	118.58	6.79 (dd, J=1.88, 8.08Hz)	3″	146.71	
7′	60.39	3.84 (dd, J=7.42, 11.25Hz)	4″	145.21	
		3.70 (dd, j=6.93, 11.25Hz)			
8′	52.37	2.40 (ddd, J=6.93, 7.17, 7.42Hz)	5″	114.29	6.90 (d, J=1.77Hz)
9′	82.68	4.79 (d, J=7.17Hz)	6″	118.88	6.81 (dd, J=1.77, 8.12Hz)
OMe	55.79	3.87 (s)	OMe	55.87	3.88 (s)
		3.86 (s)			

棕榈酸（7）：白色结晶，EI－MS（%）m/z：256［M］$^+$（45），239［M－OH］$^+$（4），218（27），111（32），97（54），83（64），69（71），55（100）；^1H NMR（$CDCl_3$）：δ2.35（2H，t，J=7.25Hz，H－α），δ0.88（3H，t，J=7.25Hz，CH_3），1.65（2H，m，H－β），δ1.26（24H，m，CH_2×12）；^{13}C NMR（$CDCl_3$），δ180.6（CO），δ34.1（CH_2），δ31.9（CH_2），δ29.1－29.7（CH_2×10），δ24.7（CH_2），δ22.7（CH_2），14.1（CH_3）。

1－O－**咖啡酰基**－β－D－**葡萄吡喃糖（8）：黄色粉末，**［α］$_D^{19}$ + 0.46°（MeOH；c 0.55）. FAB－MS m/z（%）：341［M（$C_{15}H_{18}O_9$）－H］$^-$，294（5），245（8），175（10），129（12）。^1H **和**^{13}C NMR **数据见表** 3。

1－O－**咖啡酰基**－（6－O－**没食子酰基**）－β－D－**葡萄吡喃糖（9）：棕色粉末，**［α］$_D^{19}$ + 44.37°（MeOH；c 0.52）。HRFAB－MS m/z：493.1040［M（$C_{22}H_{22}O_{13}$）－H］$^-$（calcd. m/z

493.0982)。FAB－MS m/z (%)：493 [M－1]$^-$，24 (2)，169 (25)，125 (6)，97 (8)，79 (8)。^{1}H 和 ^{13}C NMR 数据见表 3。

表 3 化合物 8，9 和 10 的 ^{13}C (125MHz) 和 ^{1}H (500MHz) NMR 数据 (CD_3OD-d_4，偶合常数：Hz)

Table 3 ^{13}C (125MHz) and ^{1}H (500MHz) NMR spectra data of compound 8、9 and 10 (δin CD_3OD-d_4，J：Hz)

位置	8		9		10	
	δ_C	δ_H	δ_C	δ_H	δ_C	δ_H
1	127.61		127.61		127.54	
2	115.31	7.05 (d，J=2.00)	115.36	7.06 (d，J=2.02)	115.39	7.08 (d，J=2.02)
3	146.83		146.78		146.69	
4	149.83		149.84		149.80	
5	116.55	6.78 (d，J=8.24)	116.53	6.77 (d，J=8.38)	116.60	6.80 (d，J=8.30)
6	123.21	6.96	123.26	6.96	123.34	6.98
		(dd，J=8.24，2.00)		(dd，J=8.38，2.02)		(dd，J=8.30，2.02)
7	148.34	7.65 (d，J=15.78)	148.47	7.65 (d，J=15.87)	148.61	7.68 (d，J=15.85)
8	114.41	6.30 (d，J=15.78)	114.29	6.30 (d，J=15.87)	114.18	6.33 (d，J=15.85)
9	167.77		167.71		167.78	
Glc－1	95.79	5.56 (d，J=7.89)	95.75	5.60 (d，J=7.88)	95.61	5.67 (d，J=8.28)
2	74.05	3.38 (t，J=8.48)	74.00	3.46 (t，J=8.04)	74.13	3.59
						(dd，J=10.28，8.28)
3	78.04	3.44 (m)	77.86	3.51 (m)	75.77	3.81 (t，J=9.32)
4	71.15	3.42 (m)	71.21	3.48 (m)	72.10	5.02 (t，J=9.50)
5	78.78	3.41 (m)	76.38	3.70	76.83	3.74
				(ddd，J=9.54，4.98，1.95)		(ddd，J=9.97，5.35，2.16)
6	62.38	3.85	64.43	4. 53	62.01	3. 65
		(dd，J=12.13，2.00)		(dd，J=12.11，1.95)		(dd，J=12.60，2.16)
		3.69		4.39		3.55
		(dd，J=12.13，4.47)		(dd，J=12.11，4.98)		(dd，J=12.60，5.35)
1′			121.34		121.03	
2′/6′			110.26	7.07 (s)	110.48	7.11 (s)
3′/5′			146.45		146.39	
4′			139.87		140.05	
7′			168.34		167.84	

1－O－**咖啡酰基**－(4－O－**没食子酰基**)－β－D－**葡萄吡喃糖** (10)：**棕色粉末**，$[\alpha]_D^{19}$ + 28.92° (MeOH；c 0.39)．HRFAB－MS m/z：493.1040 [M ($C_{22}H_{22}O_{13}$) －H]$^-$ (calcd. m/z 493.0982)。FAB－MS m/z (%)：493 [M－1]$^-$，246 (3)，169 (38)，125 (6)，97 (7)，79 (9)。^{1}H 和 ^{13}C NMR 数据见表 4。

没食子酸 (11)：**浅黄色粉末**，EI－MS m/z (%)：170 [M ($C_7H_6O_5$)]$^+$ (100)，153 [M－OH]$^+$ (78)，125 [M－COOH]$^+$ (18)，107 (8)，79 (29)；^{1}H NMR (CD_3OD)：δ7.12 (2H，s，H－2，H－6)；^{13}C NMR (CD_3OD)：δ110.37 (C－2，C－6)，122.21 (C－1)，139.50 (C－4)，146.327C－3，C－5)，170.60 (COO) (**张雯洁等**，1995)。

表 4　化合物 9 和 10 的 COSY 和 HMBC 相关

Table 4　COSY and HMBC correlation of compounds 9 and 10

COSY	HMBC	
10	9	10
H-2—H-6	H-2—C-4，C-6，C-7	H-2—C-4，C-6，C-7
H-5—H-6	H-5—C-1，C-3，C-4	H-5—C-1，C-3，C-4，C-6
H-6—H-2，H-5	H-6—C-2，C-4，C-5，C-7	H-6—C-2，C-4，C-5，C-7
H-7—H-8	H-7—C-1，C-2，C-6，C-8，C-9	H-7—C-1，C-2，C-6，C-8，C-9
H-8—H-7	H-8—C-1，C-9	H-8—C-1，C-9
G_{H-1}—G_{H-2}	G_{H-1}—C-9	G_{H-1}—C-9，G_{C-5}
G_{H-2}—G_{H-3}，G_{H-1}	G_{H-2}—G_{C-1}，G_{C-3}	G_{H-2}—G_{C-1}，G_{C-3}
G_{H-3}—G_{H-2}，G_{H-4}	G_{H-3}—G_{C-2}	G_{H-3}—G_{C-2}，G_{C-4}
G_{H-4}—G_{H-3}，G_{H-5}	G_{H-4}—G_{C-2}，G_{C-3}	G_{H-4}—G_{C-2}，G_{C-3}，G_{C-6}，C-7′
G_{H-5}—G_{H-6a}，G_{H-6b}	G_{H-6a}—G_{C-4}，G_{C-5}，C-7′	G_{H-6a}—G_{C-4}
G_{H-6a}—G_{H-5}，G_{H-6b}	G_{H-6b}—G_{C-5}，C-7′	G_{H-6b}—G_{C-5}，G_{C-4}
G_{H-6b}—G_{H-5}，G_{H-6a}	H-2′—C-1′，C-3′，C-4′，C-6′，C-7′	H-2′—C-1′，C-3′，C-4′，C-6′，C-7′
	H-6′—C-1′，C-2′，C-4′，C-5′，C-7′	H-6′—C-1′，C-2′，C-4′，C-5′，C-7′

参 考 文 献

中国科学院昆明植物所编，1984. **云南种子植物名录（上册）**〔M〕. **云南：云南人民出版社，**776

江苏新医学院编，1979. **中医大辞典（附编）**〔M〕. **上海：上海科学技术出版社，**554

胡旺云，王德祖，1991. **连翘中三个乙酰化三萜的分离与鉴定**〔J〕. **中草药，22**（4）：149～152

龚运淮编著，1985. **天然有机化合物的**^{13}C **核磁共振化学位移**〔M〕. **云南：云南科技出版社，**131

张雯洁，刘玉清，李兴从等，1995. **云南“生态茶”的化学成分**〔J〕. **云南植物研究，17**（2）：204～208

Garg V K，Nes W R，1984. *Codisterol* and other $\triangle^5$-sterols in the seeds of *Cucurbita maxima*〔J〕. *Phytochemistry*，**23**（12）：2925～2929

Guevara A P，Lim-Sylianco C Y，Dayrit F M *et al*，1989. Acylglucosyl sterols from *Momordica charantia*〔J〕. *Phytochemistry*，**28**（6）：1721～1724

Harura M，Koube T，Ito K *et al*，1982，Balanophonin，a new-lignan from *Balanophora Japonica* Makino〔J〕. *Chem Pharm Bull*，**30**（4）：1525～1527

Ibrakim R K，Shaw M 1970. Phenolic constitute of the oil flax（*Linum usitatissimum*）〔J〕. *Phytochemistry*，**9**：1855～1858

Ikeya Y，Sugama K，Okada M *et al*，1991. Fore new phenolic glycosides from *Polygala tenuifolia*〔J〕. *Chem Pharm Bull*，**39**（10）：2600

Inouye H，Takeda Y，Nishimura H，1973. On the lignan glucosides of *Symplocos lucida*〔J〕. *Yakugaku zasshi*，**93**（1）：44～46

Naidoo L A C，Drewes S E，Staden J V *et al*，1992. Exocarpic acid and other compounds from tubers and infloescences of *Sarcophyte sanguinea*〔J〕. *Phytochemistry*，**31**（11）：3929～3931

Reynold W F，Mclean S，Poplawski J，1986. Total assignments of ^{13}C and ^{1}H of three isomeric triterpenol derivatives by 2D NMR：an investigation of the potential utility of ^{1}H chemical shifts in structural investigation of complex natural products〔J〕. *Phytochemistry*，**42**（13）：3419～3428

Sucrow W，1965. Ueber steringlucoside ein neues stigmastadienol aus *Mommordica charantia*〔J〕. *Tetrahedron Letters*，**26**：2217～2221